

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-44345

⑦Int. Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 平成2年(1990)10月3日
C 09 J 4/00	J B R	8620-4 J	
4/02	J B L	8620-4 J	
// C 08 F 4/40	M E U	6779-4 J	
20/28	M M L	8620-4 J	
20/30	M M V	8620-4 J	

発明の数 1 (全9頁)

⑬発明の名称 速硬性を有する嫌気性接着剤組成物

⑮特 願 昭58-16885

⑯公 開 昭59-145268

⑰出 願 昭58(1983)2月5日

⑱昭59(1984)8月20日

⑲発 明 者 岡 本 孝 則 香川県仲多度郡多度津町若葉町6-33

⑳発 明 者 森 久 一 香川県三豊郡三野町大見甲1404-1

㉑発 明 者 大 西 孝 治 香川県丸亀市津森町892-7

㉒発 明 者 松 田 英 明 香川県丸亀市津森町738-2

㉓出 願 人 大倉工業株式会社 香川県丸亀市中津町1515番地

㉔代 理 人 弁理士 小川 一美

審 査 官 橋 本 栄 和

㉕参 考 文 献 特開 昭51-63837 (JP, A) 特開 昭57-83572 (JP, A)

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 重合性メタクリル酸エステル100重量部と下記(a), (b), (c), (d), (e)からなる速硬性を有する嫌気性接着剤組成物

(a) 0-ベンゾイツクスルフィミド 0.1~5重量部 5

(b) -SO<sub>2</sub>NH·NH<sub>2</sub> 0.1~5重量部

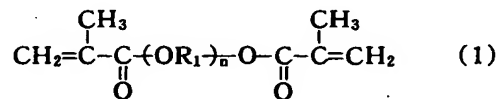
(但し、式中RはHまたはCH<sub>3</sub>を示す。)

(c) 有機アミンまたはジシアンジアミド 0.05~3重量部

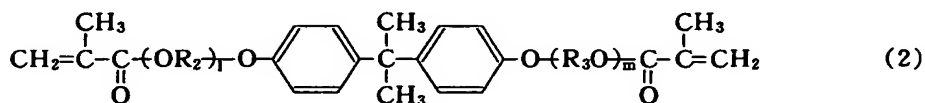
\*(d) ハイドロパーオキサイド 0.05~1重量部

(e) 水 0.5~4重量部

2 重合性メタクリル酸エステルが一般式(1)

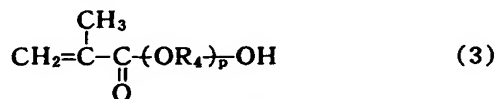
(但し、式中R<sub>1</sub>は炭素数2~4個のアルキレン基、nは3~5の整数を示す。)

10 の化合物または一般式(1)の化合物と次の一般式(2)

(但し、式中R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は炭素数2~4個のアルキレン基、l, mは1または2でl+m≤3を示す。)

の化合物との混合物であり、該混合物における一般式(2)の化合物の配合割合は90重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 重合性メタクリル酸エステルが一般式(3)

(但し、式中R<sub>4</sub>は炭素数2~4個のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基、pは1~8

の整数を示す。)

の化合物10~70重量%と一般式(2)の化合物90~30重量%からなる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明は隣接二表面間、特に金属の微細な隙間において室温で極めて短時間に硬化して接着及びシール効果を呈することを特徴とする速硬性を有する嫌気性接着剤組成物に関するものである。すなわち、本発明は清浄で微細な金属の隙間においては1分以内に固着し、その後、数分~数十分で実用強度に達する性能を有する接着剤を提供するものである。

近年、電機、機械などの諸工業においてアクリル系の無溶剤型接着剤を用いて部品の組み立てやシールを行うことが広く行なわれるようになり、機械的方法にかわって作業の簡素化やコストダウンに役立っているが更に能率をあげるために作業全体をライン化する傾向が強くなっている。

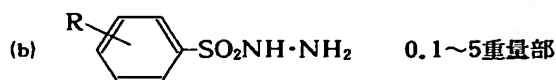
アクリル系接着剤を使用してライン化する場合、充分な接着強度が要求されることはもちろんであるが、その上に接着作業が簡便であること、硬化速度が非常に速いこと、および大量に接着剤を使用しても眼、鼻、等に対して刺激性のないことが重要な条件となつてゐる。しかしながら、代表的なアクリル系無溶剤型接着剤であるシアノアクリレート系接着剤や嫌気性接着剤は前記の条件を充分満足しているとはいえない。すなわち、シアノアクリレート系接着剤の場合は硬化速度の点では充分であるが、ライン作業で大量に用いた場合、眼、鼻等の粘膜を刺激するため換気装置を必要とし、耐熱性や耐水性も悪く構造用には使用できない。嫌気性接着剤の場合はポリアクリレートを主成分とし、硬化物は三次元樹脂であるため接着強度、耐熱、耐水、耐油性等に優れた物性を示すが、硬化速度が遅くそのままではライン作業に組みこむことができない。日特公昭43-6545、同44-7541、同45-15640、同45-33664、同47-26659、同48-13717号公報等に種々の嫌気性接着剤が提案されているが、いずれも数十分のセットタイムと実用強度に達するのに数時間を要するものであり、これらの接着剤を速硬性にするためには高温で加熱したり、プライマーを併用するなどの繁雑さを伴なっている。また、ラインで大量に

使用した場合、硬化剤の有機過酸化物等が刺激臭を発生し、眼、鼻、皮膚刺激の原因ともなるため作業環境上好ましくない。一般に、嫌気性接着剤はポリメタクリレート単量体を主成分とし、これ

5 に硬化剤、硬化促進剤および安定剤を添加し、硬化速度と貯蔵安定性をうまくバランスさせて一液化したものであり、強力な硬化促進剤を用いて速硬性のものを得ようとしても保存安定性が悪くなつて成功しない。使用直前に強力な硬化促進剤を混合する方法も一部とられているが、作業性が悪いだけでなく、混合後の効果の持続性、保存性に問題が残っている。本発明者等は一液性で刺激性が少なく、長期保存安定性に優れ、しかも極めて速硬性の接着剤を開発する目的で鋭意研究の結果、本発明に至つたものである。以下、本発明の組成上の特徴及び性能について詳述する。

本発明は重合性メタクリル酸エステル100重量部と下記(a)~(e)からなる速硬性を有する嫌気性接着剤組成物に関するものである。

20 (a) O-ベンゾイツクスルフィミド 0.1~5重量部



(但し、式中RはHまたはCH<sub>3</sub>)

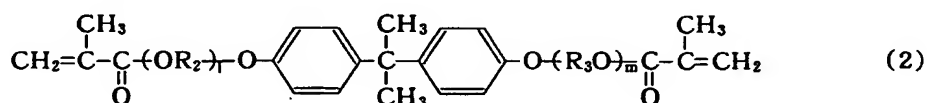
25 (c) 有機アミンまたはジシアンジ  
アミド 0.05~3重量部

(d) ハイドロパーオキサイド 0.05~1重量部

(e) 水 0.5~4重量部

O-ベンゾイツクスルフィミドおよびベンゼン  
スルホニルヒドラジドまたはトルエンスルホニル  
ヒドラジド（以下アリースルホニルヒドラジド  
と略記する。）はそれぞれ嫌気性接着剤の硬化促進  
剤として公知であるが、有機過酸化物を含有する  
重合性メタクリル酸エステルにこれらを単独で  
添加しただけでは通常の接着速度のものしか得られ  
35 ず、固着に10分以上を要し、実用強度には数時間  
を要する。本発明者等はO-ベンゾイツクスル  
フィミドとアリースルホニルヒドラジドを共存  
させた場合に比較的接着速度の速いものが得られ  
ることを見出し、更にこの系に水を適量加えた  
40 のものが驚くべき速硬性を示すことを発見した。す  
なわち、よく磨いた鉄ブロックを用いて平面接着  
する場合、ハイドロパーオキサイドを含有する重  
合性メタクリル酸エステルにO-ベンゾイツクス

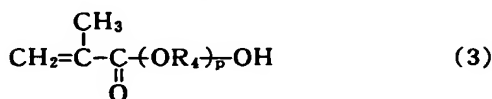
ルフィミド単独添加系が固着に約20分、アリアル  
スルホンヒドラジド単独添加系が約10分、O-  
ベンゾイックスルフィミドとアリアルスルホン  
ヒドラジドの混合添加系が約7分であるのに対  
し、O-ベンゾイックスルフィミドとアリアルス  
ルホンヒドラジドの混合添加系に水を適量添  
加したものは10~60秒で固着するほどの速硬性  
となる。しかしながら、このままの組成では室  
温短時間でゲル化し、一液性のものを得るこ  
とはできなかった。そこで、この組成の速硬性  
を損なうことなく安定化するために種々の安定  
剤を添加して検討した結果、通常のラジカル  
重合の禁止剤では効果がなく、適量の有機ア  
ミン類またはジシアンジ  
アミドが有効であることを見出し、本発明に  
至つ\*



(但し、式中R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は炭素数2~4個のアル  
キレン基、1, mは1または2で1+m≤3を  
示す。)

の化合物10~90重量%の混合物

(B) 一般式(3)



(但し、式中R<sub>4</sub>は炭素数2~4個のアル  
キレン基またはハロゲン化アルキレン基、pは1~  
8の整数を示す。)

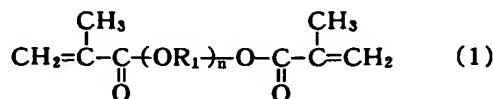
の化合物10~70重量%と前記一般式(2)の化合物90  
~30重量%の混合物。

(A)の混合系における一般式(1)の化合物はアル  
キレングリコールまたはポリアルキレングリ  
コールのジメタクリレートであり、本発明に  
於ける必須成分である水を均一に溶解させる  
のに好適である。nが2以下になれば水が均  
一に溶解しない。また、一般式(2)の化合物  
は単独では水が溶解しないが(A)の組成比  
で配合された場合は均一に溶解または分散  
することができる。一般式(2)の化合物は  
ビスフェノールAのアルキレンオキシド付  
加物をメタクリル酸で常法によりジエステル  
化することによつて容易に得ることができる。  
本発明の組成においては1+m≤3の場合に特  
に速硬性とな

\*たものである。

本発明に用いられる重合性メタクリル酸  
エステルとしては、次に示す(A)または(B)の  
系が特に好ましい。

5 (A) 一般式(1)



10 (但し、式中R<sub>1</sub>は炭素数2~4個のアル  
キレン基、nは3~5の整数を示す。)

の化合物または一般式(1)の化合物90~10  
重量%と次の一般式(2)

り1+m>3ではやや接着速度が遅い。(B)の  
混合系における一般式(3)の化合物はヒドロ  
キシアルキルメタクリレートまたはポリアル  
キレングリコールのモノメタクリレートであ  
り、一般式(1)の化合物と同様の理由で使  
用される。

一般式(1)の化合物としては、トリエチレ  
ングリコールジメタクリレート、テトラエ  
チレングリコールジメタクリレート、ペン  
タエチレングリコールジメタクリレート、  
トリプロピレングリコールジメタクリレ  
ート等があげられる。一般式(2)の化合  
物としてはビスフェノールAエチレンオキ  
サイド2モル付加物のジメタクリレート、  
ビスフェノールAエチレンオキシド3モル  
付加物のジメタクリレート、ビスフェノ  
ールAプロピレンオキシド2モル付加物の  
ジメタクリレート、ビスフェノールAブチ  
レンオキシド2モル付加物のジメタクリレ  
ート等があげられる。一般式(3)の化合  
物としてはヒドロキシエチルメタクリレ  
ート、ヒドロキシプロピルメタクリレ  
ート、ヒドロキシクロロプロピルメタ  
クリレート、ヒドロキシブチルメタクリ  
レート、ジエチレングリコールモノメ  
タクリレート、トリエチレングリコール  
モノメタクリレート等があげられる。

以上、(A)または(B)の組成で示され  
た重合性メタクリル酸エステルの系が特  
に有利であるが、他の重合性メタクリル  
酸エステル、たとえばトリメチ

ロールプロバントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多価アルコールのポリメタクリレート類、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のモノメタクリレート類、エポキシ樹脂にメタクリル酸を付加して得られるエポキシメタクリレート及びウレタンポリメタクリレート類等も本発明においては使用することができる。これらの重合性メタクリル酸エステルはメトキシポリエチレングリコールメタクリレートを除いて水を均一に溶解させることができないため、一般式(1)または(3)の化合物との混合系で使用するが好ましい。

オーベンゾイツクスルフィミドは重合性メタクリル酸エステル100重量部に対して0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部添加される。ベンゼンスルホンヒドラジドまたはトルエンスルホンヒドラジドは重合性メタクリル酸エステル100重量部に対して0.1～5重量部好ましくは、0.3～3重量部があり、オーベンゾイツクスルフィミドとほぼ同重量の場合に良好な結果を与える。

有機アミンまたはジシアンジアミドは本発明においてゲル化安定剤として作用するものであり、種類によつて添加量は異なるが、重合性メタクリル酸エステル100重量部に対して0.05～3重量部添加される。アミンの種類としては一級、二級、三級アミンのいずれも使用可能であり、たとえばn-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジンなどがあげられる。これらのアミンのうち、過酸化剤とレドックスを形成して通常は重合性単量体のゲル化を促進するような三級アミンでも本発明の組成においては良好なゲル化防止剤として使用することができ特異的である。

有機過酸化剤として本発明においてはハイドロパーオキサイドが使用される。他の有機過酸化剤

も使用することができるが、接着速度、安定性の点でハイドロパーオキサイドが最適である。添加量は重合性メタクリル酸エステル100重量部に対して0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.6重量部である。本発明においては、このように少量のハイドロパーオキサイドで充分であり、従来の嫌気性接着剤にみられるように2%以上の多量に添加する必要は全くない。有機過酸化剤の添加量が2%を超えると臭気が強くなるだけでなく、人体の眼、鼻、皮膚に対して強い刺激を生じるため、従来の有機過酸化剤の添加量はできるだけ少量、特に1%以下にあることが望ましいとされていた。しかしながら、有機過酸化剤の添加量を減少すると従来の組成においては接着速度、接着強度に悪影響を及ぼすことが問題となっていた。本発明においては0.5%以下の少量でも超速硬性で良好な接着強度を有するもので、労働衛生上からも非常に有利である。ハイドロパーオキサイドとしてはt-ブチルハイドロパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等があげられる。

水は本発明において、重合性メタクリル酸エステル100重量部に対して0.5～4重量部添加されるが、このようになんまり多量の水の添加が本発明の組成に秒単位の速硬性を与えるものである。添加量が4重量部を超えても特に接着速度は速くならず、逆に接着強度が悪くなる傾向があり、また0.5重量部より少ないと秒単位の速硬性は得られない。

以上の如く、本発明で得られた接着剤は一液で非常に速硬性であり、清浄で密接した金属二表面間ではシアノアクリレート系接着剤に匹敵する速硬性を有する。例えば、磨いた金属平面同士、ベヤリングとシャフト、ロータとシャフト等の接着においては室温で1分以内に固着し、5～15分で最終強度に達する瞬間接着性を有する。また比較的クリアランスの大きいネジ部に対しても、従来の嫌気性接着剤と比較すると、著しく速硬性であり、メッキ材質やステンレス等プライマーなしでは接着困難とされていた材質に対しても極めて短時間で強力に接着することができる。また、このような超速硬性にもかかわらず保存安定性が非常に良好であり、着色して遮光できるポリエチレ

ン製容器に1/2量程度入れておくだけで性能の变化なしに長期の保存に耐えることができ有利である。更に硬化した接着剤は耐熱、耐水、耐油、耐候性にも優れたものであり、斯業の発展に大きく貢献するものである。尚、本発明の組成物に対しては着色剤、増粘剤、チクソトロピック剤及び可塑剤等を適量添加することも可能である。

次に本発明を実施例、応用例、比較例によつて更に詳しく説明する。但し、部は全て重量部を示す。

#### 実施例 1

テトラエチレングリコールジメタクリレート(以下TEDMと略記する。)100部にオーベンゾイツクスルフィミド10部、ベンゼンスルホニルヒドラジド1.0部を添加し、80℃で10分間加熱して溶解した。次いで室温に冷却し、水2.0部、クメン

5 \*し、初期セツトタイム、実用強度に達する時間、接着強度および50℃ゲル化日数を測定した。結果を表Ⅰに示す。初期セツトタイムは脱脂した15mm径の鉄製シャフトに接着剤を塗布し、脱脂したベヤリング (NTN6202) に挿入して固定した後、23℃で放置し、シャフトが手で容易にぬけなくなるまでの時間を測定したもので、接着の開始時間

10 を表わす。実用強度に達する時間は、接着後、接着強度がほぼ平衡になるまでの時間を示し、接着強度は平衡になった時の値を示したものである。接着強度の測定は島津製作所製オートグラフIS-5000を用い、打ち抜き速度100mm/minで行なつた。50℃ゲル化日数は、接着剤を100mlポリエチレン容器に50g入れ、50℃の熱風乾燥器に放置して接着剤が増粘もしくはゲル化するまでの日数を測定したもので、14日以上異常がなければその接着剤は室温で半年～1年以上安定であることを本発明者等は確認している。

表

I

ゲル化安定剤の種類	ゲル化安定剤の添加量 (部)	物 性			
		初期セツトタイム (秒)	実用強度に達する時間 (分)	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50℃ゲル化日数 (日)
N-N-ジメチルアニリン	0.3	20	10	131	>14
n-ブチルアミン	0.1	45	12	116	>14
トリエチルアミン	0.1	30	15	106	>14
シクロヘキシルアミン	0.1	50	15	175	>14
N-N-ジメチル-p-トルイジン	0.3	30	13	134	>14
ラウリルアミン	0.5	40	15	103	>14
モノエタノールアミン	0.1	45	15	140	>14
ジシアンジアミド	0.3	20	20	124	>14

#### 実施例 2

TEDM100部にオーベンゾイツクスルフィミド1.0部、トルエンスルホニルヒドラジド1.0部を添加し、80℃で20分間加熱して溶解した。次いで、室温に冷却し、水2.0部、クメン

35 キサイド0.3部および有機アミンまたはジシアンジアミドをゲル化安定剤として所定量添加して嫌気性接着剤を調製し、実施例1と同様に物性を測定した結果を表Ⅱに示す。

表

II

ゲル化安定剤の種類	ゲル化安定剤の添加量 (部)	物 性			
		初期セッ トタイム (秒)	実用強度に 達する時間 (分)	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50℃ゲル 化日数
N・N-ジメチルアニリン	0.3	30	20	155	>14
n-ブチルアミン	0.1	15	15	143	>14
トリエチルアミン	0.1	30	20	207	>14
シクロヘキシルアミン	0.1	45	25	139	>14
N・N-ジメチル-p-トルイジン	0.3	30	20	197	>14
ラウリルアミン	0.3	15	15	123	>14
モノエタノールアミン	0.1	15	15	205	>14
ジシアンジアミド	0.3	20	20	135	>14

## 実施例 3

TEDM30部と表Ⅲの重合性メタクリル酸エステル70部の混合物にO-ベンゾイックスルフィド1.0部、トルエンスルホニルヒドラジド1.0部を添加し、80℃で15分間加熱して溶解した。次いで\*

表

\*室温に冷却した後、モノエタノールアミン0.05部、水2.0部、クメンハイドロパーオキサイド0.3部を添加し十分に攪拌して嫌気性接着剤を調製し、実施例1と同様に物性を測定した結果を表Ⅲに示す。

Ⅲ

重合性メタクリル酸エステル	物 性			
	初期セッ トタイム (秒)	実用強度に 達する時間 (分)	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50℃ゲル 化日数 (日)
エチレングリコールジメタクリレート	37	25	77	>14
ジエチレングリコールジメタクリレート	22	25	142	>14
トリエチレングリコールジメタクリレート	22	15	234	>14
ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート	50	18	99	>14
トリメチロールプロパントリメタクリレート	15	15	80	>14
トリメチロールエタントリメタクリレート	23	15	96	>14
ネオペンチルグリコールジメタクリレート	23	15	110	>14
ビスフェノールA・エチレンオキサイド4モル付加物のジメタクリレート	40	30	83	>14

## 実施例 4

TEDM10~90部と一般式(2)の重合性メタクリル酸エステル90~10部の混合物にO-ベンゾイックスルフィド1.0部、ベンゼンスルホニルヒドラジド1.0部を添加し、80℃で15分間加熱して溶解した。次いで室温に冷却し、ラウリルアミン

0.5部、水2.0部、クメンハイドロパーオキサイド0.3部を添加し十分に攪拌して嫌気性接着剤を調製し、実施例1と同様に物性を測定した結果を表Ⅳに示す。一般式(2)の化合物は高粘度であり、得られた接着剤は組成によつて23℃における粘度が30cps~500cpsであつた。

表

IV

重合性メタクリル酸エステルの組成			物 性			
TEDM (部)	一般式(2)の化合物		初期セッ トタイム (秒)	実用強度に 達する時間 (分)	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50℃ゲル 化日数 (日)
	種 類	部				
35	ビスフェノールAエチレンオキサイド2モ ル付加物のジメタクリレート	65	15	15	222	>14
35	ビスフェノールAエチレンオキサイド2.6 モル付加物(平均付加量)のジメタクリレ ート	65	15	15	160	>14
35	ビスフェノールAブチレンオキサイド2モ ル付加物のジメタクリレート	65	23	25	140	>14
35	ビスフェノールAプロピレンオキサイド2 モル付加物のジメタクリレート	65	15	27	186	>14
10	ビスフェノールAエチレンオキサイド2.6 モル付加物(平均付加量)のジメタクリレ ート	90	15	20	259	>14
90	ビスフェノールAエチレンオキサイド2.6 モル付加物(平均付加量)のジメタクリレ ート	10	15	15	110	>14

## 実施例 5

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付  
加物のジメタクリレート50部と表Vの水酸基含有  
重合性メタクリル酸エステル50部の混合物にOー  
ベンゾイツクスルフィミド1部、ベンゼンスルホ  
ニルヒドラジド1部を添加し、80℃で5分間攪拌\*

\*して溶解した。次いで室温に冷却した後、シクロ  
ヘキシルアミン0.05部、水2.0部、ジイソプロピ  
ルベンゼンハイドロパーオキサイド0.5部を添加  
し、充分に攪拌して嫌気性接着剤を調製し、実施  
例1と同様に物性を測定した結果を表Vに示す。

表

V

水酸基含有重合性メタクリル酸エステルの種類	物 性			
	初期セッ トタイム (秒)	実用強度に 達する時間 (分)	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50℃ゲル 化日数 (日)
2・ヒドロキシエチルメタクリレート	15	15	130	>14
2・ヒドロキシプロピルメタクリレート	15	15	220	>14
2・ヒドロキシブチルメタクリレート	20	20	117	>14
ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	15	20	177	>14

## 応用例

実施例5において水酸基含有重合性メタクリル  
酸エステルが2・ヒドロキシプロピルメタクリレ  
ートである組成について各種材質のボルト・ナツ  
トの接着性を測定した結果が表VIである。M10の  
ボルト・ナツトを使用して23℃における初期セッ  
トタイムと24時間後の破壊トルク及び脱出トルク

を測定した。初期セッタイムは接着剤を塗布し  
ボルト・ナツトを組み立てた後ナツトが指でまわ  
らなくなるまでの時間を示す。破壊トルクは24時  
間後トルクレンチで戻しトルクを測定し、最初に  
接着が破壊される時の強度を示し、脱出トルクは  
その後1/4, 1/2, 3/4, 1回転時のトルクの平均  
値を示す。表で明らかなようにステンレス、亜鉛

15

16

メッキ、ユニクロメート等、従来プライマーなしでは接着困難であつた材質に対しても短時間で強力に接着している。

表 VI

ボルト・ナツトの種類	物 性		
	初期セツトタイム (分)	破壊トルク (kg-cm)	脱出トルク (kg-cm)
鉄	3.5	290	205
ステンレス	3.0	140	189
アルミニウム	2.0	切断	—
黄銅	1.0	切断	—
亜鉛メッキ	2.0	255	202
クロムメッキ	1.5	280	293
ニッケルメッキ	2.0	270	264
パーカライジング	2.0	285	269
ユニクロメート	4.0	250	424

\* 本発明の組成からそれぞれ一成分を除いた接着剤を調製し、実施例 1 と同様に物性を測定した。表 VII に組成、表 VIII に物性を示す。表 VIII で明らかな如く本発明の組成から一成分でも欠けると目的に  
5 かなつた接着剤は得られなかつた。即ち、O-ベンゾイックスルフィドのない系およびベンゼン  
スルホニルヒドラジドのない系は初期セツトタイムが 5 分以上であり、アミンのない系は接着性は  
10 良好であるが、ゲル化安定性が非常に悪い。水の  
ない系は初期セツトタイム、安定性共不良である。また、ハイドロパーオキシドのない系は接  
着性が非常に悪くなつてゐる。

15

20

比較例 1

表 VII 組 成

成分 接着剤No	TEDM (部)	O-ベンゾ イックスル フィド (部)	ベンゼンス ルホニルヒ ドラジド (部)	モノエタ ノールア ミン (部)	水 (部)	クメンハイ ドロパーオ キシド (部)
1	100	0	1	0.1	2	0.3
2	100	1	0	0.1	2	0.3
3	100	1	1	0	2	0.3
4	100	1	1	0.1	0	0.3
5	100	1	1	0.1	2	0



17

表 VII 物 性

接着剤 No	物 性			
	初期セ ットタ イム	実用強度 に達する 時間(分)	接着強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	50℃ゲル 化日数 (日)
1	>5分	>120	132	>14
2	>5分	>120	154	1
3	45秒	20	198	1
4	>5分	120	185	2
5	>5分	>120	5	>14

## 比較例 2

従来よく知られている組成の下記嫌気性接着剤\*

表

接着剤	接着時間と接着強度( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )						
	1分	3分	5分	15分	1時間	4時間	24時間
本発明の接着剤	5	20	63	195	190	200	205
比較接着剤	0	0	0	9	30	220	210

## ○ 平面接着

ASTM D1062-51に準じて240番サンドペーパーで磨き、脱脂したSS41鉄製割裂試験片を23℃で接着し、所定時間毎に割裂強度を測定した結果を表Xに示す。尚、本発明の接着剤は実施例5において水酸基含有メタクリル酸エステルが2-ヒドロキシエチルメタクリレートである組成で行った。表で明らかな如く、本発明の接着剤は非常に速硬性である。

表 X

	接着時間と割裂強度( $\text{kg}/25 \cdot 4\text{mm}$ )					
	1分	5分	15分	30分	4時間	24時間
本発明の接着剤	8	26	43	55	79	76
比較接着剤	0	0	0	30	38	25

## ○ ボルト・ナットの接着

応用例と同様に比較接着剤を用いてボルト・ナ

18

\*(比較接着剤)を調製し本発明の組成と比較した結果、以下の如く本発明の組成が著しく速硬性であった。

## 比較接着剤の組成

5	(TEDM	100部
	N・N-ジメチル-p-トルイジン	1.0部
	O-ベンゾイックスルフィミド	0.2部
	クメンハイドロパーオキサイド	2.0部
	p-ベンゾモン	300ppm]
10	○ ベヤリングとシャフトの接着性	

実施例1と同じベヤリング・シャフトを用いて所定時間毎に接着強度を測定した結果が表IXである。尚、本発明の接着剤は実施例2において、モノエタノールアミンを使用した組成で行った。

IX

ツットの初期セットタイムと接着強度を測定した結果が表XIである。表VIと比較して明かなように本発明の組成が非常に速硬性である。

表

XI

ボルト・ナツ トの種類	物 性		
	初期セ ットタ イム (分)	破壊トル ク ( $\text{kg-cm}$ )	脱出トル ク ( $\text{kg-cm}$ )
鉄	30	70	145
ステンレス	60	60	170
アルミニウム	40	60	120
黄銅	2	60	130
亜鉛メッキ	100	70	90
クロムメッキ	90	80	205
ニッケルメッキ	40	90	245